

Corr. to ~~JP~~US 2006/0216953 A1

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-311782

(P2004-311782A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/316	HO 1 L 21/316 X	5 F 0 5 8
HO 1 L 21/8242	HO 1 L 21/316 P	5 F 0 8 3
HO 1 L 27/108	HO 1 L 27/10 6 5 1	5 F 1 4 0
HO 1 L 29/78	HO 1 L 29/78 3 0 1 G	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-104437 (P2003-104437)	(71) 出願人	000219967 東京エレクトロン株式会社
(22) 出願日	平成15年4月8日 (2003.4.8)		東京都港区赤坂五丁目3番6号
		(74) 代理人	100091513 弁理士 井上 俊夫
		(72) 発明者	中島 滋 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放 送センター 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	崔 東均 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放 送センター 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	藤原 友紀 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放 送センター 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

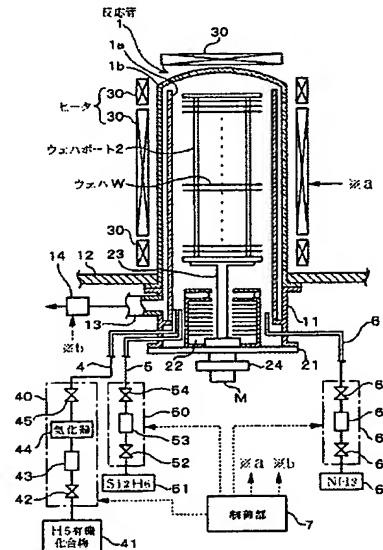
(54) 【発明の名称】 成膜方法及び成膜装置

## (57) 【要約】

【課題】例えばMOSFETのゲート酸化膜などの高誘電率膜として有効なハフニウム化合物膜を成膜するにあたり、結晶化温度が高いハフニウム化合物膜を成膜できる手法を提供すること。

【解決手段】減圧雰囲気かつ加熱雰囲気下において反応容器内にてハフニウム有機化合物の蒸気とモノシランガスあるいはジシランガスとを反応させてハフニウムシリケート膜を基板上に成膜する。得られた高誘電率膜はシリコンによる結晶化抑制の働きにより結晶化温度が高い。またハフニウム酸化膜やハフニウムシリケート膜をアンモニアガスにより加熱雰囲気下でアニールする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

反応容器内にてハフニウム有機化合物とシラン系ガスとを反応させてハフニウムシリケート膜を基板上に成膜することを特徴とする成膜方法。

## 【請求項 2】

反応容器内は加熱雰囲気であり、ハフニウム有機化合物は蒸気で反応容器内に供給されることを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

## 【請求項 3】

シラン系のガスは、モノシランガス及び／またはジシランガスであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成膜方法。

10

## 【請求項 4】

基板上にハフニウム及び酸素を含むハフニウム化合物膜を成膜する工程と、この工程で得られたハフニウム化合物膜を、窒素及び水素からなる化合物のガスにより加熱雰囲気下でアニールすることを特徴とする成膜方法。

## 【請求項 5】

窒素及び水素からなる化合物のガスはアンモニアガスである請求項 4 記載の薄膜改質方法。

## 【請求項 6】

ハフニウム化合物膜がアニールされた後、ハフニウム化合物膜の上にシリコン窒化膜を成膜することを特徴とする請求項 4 または 5 記載の成膜方法。

20

## 【請求項 7】

ハフニウム化合物は、ハフニウム有機化合物とシラン系ガスとを反応させて得られたハフニウムシリケート膜であることを特徴とする請求項 4 ないし 6 のいずれかに記載の成膜方法。

## 【請求項 8】

基板が搬入される反応容器と、この反応容器内の処理雰囲気を加熱する加熱手段と、ハフニウム有機化合物の蒸気を前記反応容器に供給するための第 1 のガス供給手段と、シラン系のガスを前記反応容器に供給するための第 2 のガス供給手段と、前記反応容器内にてハフニウム有機化合物とシラン系ガスとを反応させてハフニウムシリケート膜を基板上に成膜するように前記加熱手段、第 1 のガス供給手段及び第 2 のガス供給手段を制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする成膜装置。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば MOSFET のゲート酸化膜あるいはメモリセルの容量素子などの高誘電率膜を成膜する方法及び成膜装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体装置に対しては種々の厳しい要請があり、例えば MOSFET のゲート酸化膜については、リーク電流が小さいこと、耐圧が大きいこと、信頼性が高いことなどが挙げられるが、更に動作速度の向上を図ることから容量をより一層小さくする要請がある。ゲート酸化膜として従来からシリコン酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) 膜が用いられてきたが、ゲート酸化膜の容量を小さくするために膜厚を薄くするとリーク電流が大きくなってしまいう問題があった。

40

## 【0003】

そこでシリコン酸化膜よりも比誘電率の高い高誘電率材料が検討されており、そのような材料であれば、物理的な膜厚を大きくしても電気的膜厚を小さくでき、物理的な膜厚が大きいためにリーク電流を小さくできる利点がある。電気的膜厚とは、シリコン酸化膜に換算したときの換算膜厚に対応するものであり、ある材料についてのシリコン酸化膜の換算

50

膜厚  $T_0$  は、その材料の物理的膜厚及び比誘電率を夫々  $T_1$  及び  $\epsilon_1$  とし、シリコン酸化膜の比誘電率を  $\epsilon_0$  とすると、(1) 式で表される。

【0004】

$$T_0 = (\epsilon_0 / \epsilon_1) \times T_1 \quad (1)$$

このような高誘電率膜としてハフニウム酸化膜 ( $\text{HfO}_2$  膜) が注目されている。ハフニウム酸化膜は比誘電率がおよそ 40 であり、シリコン酸化膜の比誘電率が 4 程度であることから、シリコン酸化膜に比べてかなり高い誘電率を有している。そこで特許文献 1 には、テトラターシャリープトキシハフニウムなどの有機金属化合物原料と酸素ラジカルあるいは窒化ラジカルとを交互に照射して基板上にハフニウム酸化膜を成膜することが記載され、更にテトラターシャリープトキシハフニウムとテトラメチルシランとを混合することによりハフニウムシリケート膜が形成されることについて記載されている。また特許文献 2 には、減圧 CVD 法によりハフニウムの有機化合物と酸化体ガスである酸素又はオゾンとを反応させてハフニウム酸化膜を成膜することが記載され、ハフニウム及びシリコンを含む有機化合物である液体ソースを原料として用いることが示唆されている。

【0005】

【特許文献 1】

特開 2002-343790 号公報の段落 0028、0057

【特許文献 2】

特開 2002-246388 号公報の請求項 1、請求項 2、請求項 15、請求項 18 及び段落 0030

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで MOSFET の製造工程においては、ゲート酸化膜を成膜した後、ポリシリコンを積層してこれに例えばボロン、リンを打ち込んでゲート電極とし、その後例えば 1000℃ 程度で短時間のアニールが行われる。このように短時間ではあるが、高温雰囲気中にハフニウム酸化膜が曝されるとハフニウム酸化膜が一部結晶化してしまう。しかしながらハフニウム酸化膜が結晶化すると、結晶粒子 (グレイン) 同士の間で電流がリークしてしまうので、ゲート酸化膜のリーク電流が大きくなり、ゲート酸化膜として高誘電率の材質を選定しているにもかかわらず良好な電気的特性が得られていない。

【0007】

更にテトラターシャリープトキシハフニウムにテトラメチルシランなどの有機化合物を混合してハフニウムシリケート膜を成膜することにより、シリコンの存在により結晶化温度が改善されるかもしれないが、シリコンの供給源として有機ソースを用いると、ハフニウムシリケート膜中に取り込まれる炭素の量が多くなってしまい、固定電荷の増加、信頼性の低下及び耐圧の減少などの問題がある。またシリコンの含有量が液体ソースの混合比で決まってくるため、シリコンの含有量の調整が困難であり、ユーザ側で他のプロセス条件などとの絡みで調整を必要とする場合には、対応できない。

【0008】

本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、結晶化温度が高いハフニウム化合物膜を成膜する方法及び成膜装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の成膜方法は、反応容器内にてハフニウム有機化合物とシラン系ガスとを反応させてハフニウムシリケート膜を基板上に成膜することを特徴とする。この成膜方法は例えば CVD (chemical vapor deposition) 法を用いることができ、その場合反応容器内は加熱雰囲気であつ例えば減圧雰囲気であり、ハフニウム有機化合物は蒸気で反応容器内に供給される。シラン系のガスとしては、例えばモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガスあるいはジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) ガスが用いられる。なおモノシランガス及びジシランガスの両方を供給した場合にも本発明の範囲に含まれる。

【0010】

本発明方法により得られるハフニウムシリケート膜は、シリコンが取り込まれ、シリコンが結晶化を抑制するため、ハフニウムシリケート膜の温度を上げていったときに結晶化に至る温度が高い。従ってハフニウムシリケート膜を成膜した後、例えばハフニウムシリケート膜が高温雰囲気曝される場合に結晶化しにくくなり、リーク電流が少なくなる。本発明で得られるハフニウムシリケート膜は、例えばMOSFETのゲート酸化膜に適用できるが、その他容量素子などに適用してもよい。

#### 【0011】

また本発明では、基板上にハフニウム酸化膜が成膜された後、窒素及び水素からなる化合物のガス例えばアンモニアガスにより加熱雰囲気下でハフニウム酸化膜をアニールすることが好ましく、このようにすればハフニウム酸化膜の結晶化温度をより高くすることができ、またハフニウム酸化膜がアニールされた後、ハフニウム酸化膜の上にシリコン窒化膜を成膜し、これらの膜により高誘電率膜を構成してもよい。

#### 【0012】

本発明方法を実施する成膜装置は、基板が搬入される反応容器と、この反応容器内の処理雰囲気を加熱する加熱手段と、ハフニウム有機化合物の蒸気を前記反応容器に供給する第1のガス供給手段と、シラン系のガスを前記反応容器に供給する第2のガス供給手段と、前記反応容器内の圧力を調整する圧力調整手段と、前記反応容器内にてハフニウム有機化合物とシラン系ガスとを反応させてハフニウム酸化膜からなる高誘電率膜を基板上に成膜するように前記加熱手段、第1のガス供給手段、第2のガス供給手段及び圧力調整手段を制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の成膜方法の実施の形態を説明するにあたり、先ず成膜方法を実施するための成膜装置について図1を参照しながら説明する。図1は、縦型熱処理装置であるバッチ式の減圧CVD装置であり、図1中の1は、例えば石英で作られた内管1a及び外管1bよりなる二重管構造の反応容器である反応管である。反応管1の下部側には金属製の筒状のマニホールド11が設けられている。前記内管1aは上端が開口されており、マニホールド11の内方側にて支持されている。外管1bは上端が塞がれており、下端がマニホールド11の上端に気密に接合されている。12はベースプレートである。

#### 【0014】

図1は反応管1内にウエハWが搬入されて成膜処理する状態を示しており、前記反応管1内には、複数枚の被処理体をなすウエハWが各々水平な状態で上下に間隔をおいて保持具である石英製のウエハポート2に棚状に載置されている。より具体的にはこのウエハポート2には、例えば25枚の製品ウエハが搭載され、その上下にダミーウエハなどが搭載される。ウエハポート2は蓋体21の上に例えば石英製の保温ユニット22の設置領域を介して保持されている。保温ユニットは22は石英フィンなどの断熱ユニット及び発熱体ユニットを組み合わせて成り、その中央には、回転軸23が貫通していてポートエレベータ24に設けられたモータMにより回転軸23を介してウエハポート2が回転する。

#### 【0015】

前記蓋体21は、ウエハポート2を反応管1内に搬入、搬出するためのポートエレベータ24の上に搭載されており、上限位置にあるときにはマニホールド11の下端開口部を閉塞する役割を持つものである。

#### 【0016】

また反応管1の周囲には、これを取り囲むように例えば抵抗発熱ヒータ素線よりなる加熱手段であるヒータ30が設けられている。このヒータ30の一例としては、例えば細かい高純度のカーボンファイバの束を複数用いて編み込むことにより形成された線状の可撓性のカーボンワイヤを例えば透明な石英管の中に封入して構成されたものなどを挙げることができる。この例では反応管1内の熱処理雰囲気の大部分を受け持つメインヒータ及びその上下に配置されたサブヒータ並びに天井部に設けられたサブヒータが設けられているが、

符号は便宜上全て「30」を付してある。なおヒータ30の周囲には図示していないが、炉本体が設けられる。

【0017】

前記マニホールド11の周囲には、第1のガス供給管4、第2のガス供給管5及び第3のガス供給管6が設けられ、夫々内管1aの中にガスを供給できるようになっている。第1のガス供給管4には、上流側からハフニウム有機化合物例えばテトラターシャリープトキシハフニウム ( $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ ) の供給源41、バルブ42、液体マスフローコントローラ43、気化器44及びバルブ45がこの順に設けられている。ハフニウム有機化合物供給源41は、例えばハフニウム有機化合物である液体ソースを貯留したタンクからガス圧によって液体ソースが押し出されるように構成されている。

10

【0018】

第2のガス供給管5には上流側からシラン系のガス例えばジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) ガスの供給源51、バルブ52、流量調整部であるマスフローコントローラ53及びバルブ54がこの順に設けられている。また第3のガス供給管6には上流側からアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガスの供給源61、バルブ62、流量調整部であるマスフローコントローラ63及びバルブ64がこの順に設けられている。なお各ガス供給管4～6に夫々設けられているバルブなどのガス供給機器群は、夫々第1のガス供給手段40、第2のガス供給手段50及び第3のガス供給手段60を構成している。またアンモニアガスを供給するための第3のガス供給管6は、この実施の形態では使用しないが、その後に述べる実施の形態で使用される。

20

【0019】

前記マニホールド11には、内管1aと外管1bとの間の空間から排気できるように排気管13が接続されており、この排気管13には、圧力調整部14を介して図示しない真空ポンプが接続されている。

【0020】

更にこの減圧CVD装置はコンピュータからなる制御部7を備えている。この制御部7は、処理プログラムを起動し、図示しないメモリ内のプロセスレシピの記載事項を読み出してそのレシピに基づいて処理条件を制御する機能を有し、ヒータ30、圧力調整部14及び第1～第3のガス供給手段40～60を制御するための制御信号を出力する。

【0021】

次に上述の減圧CVD装置を用いて実施する成膜方法の一例について述べる。先ず基板である半導体ウエハ（以下ウエハという。）W、例えばN型あるいはP型のシリコン膜が表面に形成されたウエハWを所定枚数ウエハポート2に棚状に保持してポートエレベータ24を上昇させることにより反応管1内に搬入する（図1の状態）。ウエハポート2が搬入されてマニホールド11の下端開口部が蓋体21により塞がれた後、反応管1内の温度を例えば200～300℃の範囲で設定されたプロセス温度に安定させ、排気管13を通じて真空ポンプ15により所定の真空度に反応容器内を真空排気する。

30

【0022】

そして反応容器内がプロセス温度に安定した後、ハフニウム有機化合物の供給源41から液体のテトラターシャリープトキシハフニウムを吐出すると共に、液体マスフローコントローラ43により例えば0.02 sccm～1 sccmの流量に調整して気化器44で気化しその蒸気を第1のガス供給管4を介して反応管1内に供給する。また第2のガス供給管5からシラン系ガスであるジシランガスをマスフローコントローラ53により例えば50～1000 sccmの流量に調整して反応管1内に供給する。更に圧力調整部14により反応管1内の圧力を例えば26.6 Pa～133 Pa (0.2～1.0 Torr) の減圧雰囲気調整する。反応管1内ではテトラターシャリープトキシハフニウム及びジシランガスが熱分解し、ハフニウム、酸素及びシリコンを含む薄膜（ハフニウムシリケート膜）がウエハW上に成膜される。このときウエハポート2はモータMにより回転している。こうして成膜処理が所定時間行われた後、成膜ガスの供給を停止し、反応管1内を不活性ガスで置換し、ウエハポート2を反応管1から搬出（アンロード）する。なお搬出された

40

50

ウエハWは、その後例えば別の装置によりゲート電極をなすポリシリコン膜の成膜工程が行われる。

#### 【0023】

上述実施の形態によれば、ハフニウム及び酸素の他にシリコンが含まれるハフニウムシリケート膜が成膜され、シリコンはハフニウム酸化物の結晶化を抑える働きがあるので、後述の実施例からも明らかなように得られたハフニウム化合物膜である高誘電率膜は結晶化温度が高い。このため例えばMOSFETの製造工程においてハフニウムシリケート膜の上のポリシリコン膜に対して高温アニール処理がされても、ハフニウムシリケート膜の結晶化が抑えられ、このためハフニウムシリケート膜からなるゲート酸化膜のリーク電流が少なくなり、電気的特性の良好なMOSFETが得られる。

10

#### 【0024】

そしてハフニウム化合物膜中にシリコンを含有させるために分解温度の低いジシランガスを用いているので、シリコンの含有量を多くすることができ、結晶化抑制効果が大きく、また有機シリコンソースを用いる場合のように炭素の含有量が多くなることが避けられる。

#### 【0025】

この実施の形態ではシラン系ガスとしてジシランガスを用いているが、モノシランガスを用いてもよいし、その他 $\text{Si}_n\text{H}_{(2n+2)}$ で表されるガスを用いてもよい。

#### 【0026】

次に本発明の他の実施の形態について述べると、この実施の形態ではハフニウム化合物膜を加熱した状態で当該膜に窒素と水素との化合物例えばアンモニア( $\text{NH}_3$ )ガスを供給してアニール処理(改質処理)を行う。ハフニウム化合物膜として、例えば上述実施の形態の手法により成膜したハフニウムシリケート膜を用いる場合には、図1の成膜装置によりハフニウムシリケート膜を基板上に成膜した後、基板を反応管1から搬出させずにつまり大気雰囲気にならずことなく連続して処理することができる。図1の成膜装置では、第3のガス供給管6によりアンモニアガスを反応管1内に供給できるようになっているので、ウエハW上にハフニウムシリケート膜を成膜した後、反応管1内のガスを排出するために図示しない真空ポンプで引き切り、その状態で例えば反応管1内を $500 \sim 900^\circ\text{C}$ に昇温する。その後アンモニアガスを反応管1内に例えば $2 \text{ s l m}$ の流量で供給しながら反応管1内の圧力を例えば $2.66 \times 10^2 \sim 1.60 \times 10^4 \text{ Pa}$ ( $2 \sim 120 \text{ Torr}$ )となるように調整し、例えば $5 \sim 60$ 分間アニール処理を行う。このような一連の処理は、制御部7が所定のレシピを読み出して各部を制御することによって行われる。

20

30

#### 【0027】

図2は一連のプロセスを模式的に記載した図であり、図2(a)、(b)はP型シリコン膜81の上にテトラタターシャリープトキシハフニウム及びジシランガスによりハフニウムシリケート膜82を成膜する様子であり、図2(c)は、ハフニウムシリケート膜82に対してアニール処理を行っている様子を示す図である。このようにハフニウム化合物膜例えばハフニウムシリケート膜をアンモニアによりアニールすると、後述の実施例から明らかなように結晶化温度が例えば $50^\circ\text{C}$ 程度向上する。その理由については明らかでないが、 $\text{Si}-\text{N}$ 及び $\text{Hf}-\text{N}$ の結合が形成され、これにより $\text{HfO}_2$ と $\text{SiO}_2$ とが相分離することを抑制し、結晶化が抑制されていると考えられる。なおこの例ではハフニウムシリケート膜をアニールしているが、例えばテトラタターシャリープトキシハフニウムを熱分解して得たハフニウム酸化物膜であってもよいし、その他のハフニウム化合物膜であってもよい。またハフニウム化合物膜の成膜とアンモニアによるアニール処理とを別個の装置で行うようにしてもよい。

40

#### 【0028】

更に図3は本発明の更に他の実施の形態を示す図である。図3(a)～(c)までは図2に示した例と同じであるが、この例では、アンモニアでアニールしたハフニウムシリケート膜82の上に図3(d)、(e)に示すように例えばアンモニアガスとジクロロシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )ガスをを用いてシリコン窒化膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )83を成膜し、図3(

50

f) に示すように、このシリコン窒化膜 8 3 の上にゲート電極となるポリシリコン膜 8 4 を成膜する。なお図 3 (f) では、積層体に電圧を印加して電気的特性を評価するときにはシリコン膜 8 1 は N 型シリコン膜を用いることからシリコン膜 8 1 は N 型の表示をしてある。

#### 【0029】

このような製造工程でゲート電極構造を製作すると、ハフニウムシリケート膜 8 2 の上に直接ポリシリコン膜 8 4 を積層したときに比べて後述の実施例からも明らかなようにゲート電極とシリコン膜 8 1 との間に電圧を印加したときのフラットバンド電圧 ( $V_{fb}$ ) が抑制される。これはハフニウムシリケート膜の上に直接ポリシリコン膜を成膜すると、両者の膜の界面で何らかの反応物質が生成されてこの反応物質が要因となって  $V_{fb}$  シフトが増え、そしてこの間に窒化シリコン膜 8 3 を介在させるとこれがバリア層となって、両者の反応が阻止されるものと思われる。

#### 【0030】

ここでハフニウム有機化合物としてはテトラターシャリープトキシハフニウムに限らず、 $Hf(OC_3H_7)_4$  などの他のハフニウムアルコキシドであってもよい。更にハフニウム化合物膜に対してアニールするときに用いるガスとしては、窒素及び水素からなる化合物のガスとしてアンモニアガスを挙げたが、例えばヒドラジン ( $N_2H_4$ ) であってもよい。更にまた上述の実施の形態では、高誘電率膜の用途としてゲート酸化膜を挙げたが、本発明で得られる高誘電率膜は、容量素子例えばメモリに用いられる容量素子として使用されるものであってもよい。また成膜装置としてはバッチ式のものに限らず枚葉式のものであってもよい。

#### 【0031】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

図 1 の縦型熱処理装置である成膜装置を用い、反応容器内の処理雰囲気温度を  $200 \sim 300^\circ C$  に設定し、処理雰囲気圧力を  $40 \sim 60 Pa$  に維持しながらテトラターシャリープトキシハフニウムを液体流量で  $0.1 \sim 0.5 sccm$ 、ジシランガスを  $100 \sim 200 sccm$  で反応容器内に供給し、P 型シリコン膜が表面に形成されている複数枚のシリコン基板の上に、膜厚が約  $15 nm$  のハフニウムシリケート膜を成膜した。

#### 【0032】

得られた基板がどれくらいの温度で結晶化するかを調べるためにこれら基板を 4 つのグループに分け、これら 4 つのグループの基板について夫々  $800^\circ C$ 、 $850^\circ C$ 、 $900^\circ C$  及び  $950^\circ C$  の温度で不活性雰囲気下で 1 分間加熱した。そしてアニール後の基板表面の薄膜に対して X 線回折分析を行い結晶の有無を調べたところ図 4 に示す結果が得られた。この結果から分かるように  $900^\circ C$  で加熱した基板については、 $2\theta$  が  $30^\circ$  付近のところで酸化ハフニウム ( $111$ ) のピークが現れているが、 $850^\circ C$  で加熱した基板についてはピークが現れていない。従ってこの実施例で得られたハフニウムシリケート膜は、 $850^\circ C$  では結晶化しないことが分かる。

#### 【0033】

##### 実施例 2

実施例 1 においてジシランガスの代わりにモノシランガスを用いた他は同様にしてハフニウムシリケート膜を同様の基板上に成膜し、膜厚が約  $15 nm$  のハフニウムシリケート膜を得た。そしてこの基板を同様に加熱し、その後 X 線回折分析を行ったところ、図 5 に示す結果が得られた。この結果から分かるように  $850^\circ C$  で加熱した基板については、ピークが現れているが、 $800^\circ C$  で加熱した基板についてはピークが現れていない。従ってこの実施例で得られたハフニウムシリケート膜は、 $800^\circ C$  では結晶化しないことが分かる。

#### 【0034】

このようにモノシランガスを用いた場合でもハフニウムシリケート膜の結晶化温度が高いことが裏付けられているが、ジシランガスを用いた場合に比べて結晶化温度が低くなって

いる。この理由は、ジシランガスは分解温度がモノシランガスよりも低いため、モノシランガスを用いた場合よりも膜中に取り込まれるシリコンの量が多く、このためシリコンの含有量つまり膜中のハフニウムに対するシリコンの組成比が多いことに起因していると考えられる。

#### 【0035】

##### 比較例1

実施例1と同じ装置を用い、処理雰囲気温度を同じにして、処理雰囲気圧力を40 Paに維持しながらテトラターシャリーブトキシハフニウムを液体流量で0.1 sccm、酸素ガスを1 s l m反応容器内に供給し、P型シリコン膜が表面に形成されている複数枚のシリコン基板の上に、膜厚が15 nmの酸化ハフニウム膜を成膜した。即ちこの例にお

#### 【0036】

これらシリコン基板を3つのグループに分け、3つのグループの基板について夫々450℃、600℃及び800℃の温度で不活性雰囲気下で1分間加熱しアニールした。その後の基板表面の薄膜に対して同様の分析を行ったところ図6に示す結果が得られた。この結果から分かるように450℃で加熱した基板については、 $2\theta$ が $30^\circ$ 付近のところで酸化ハフニウム(111)のピークが現れていないが、600℃で加熱した基板についてはピークが現れている。従ってこの比較例1で得られた酸化ハフニウム膜は、600℃では結晶化し、実施例1、2と比較して結晶化に至る温度が低い。即ちモノシランガスやジシランガスを原料ガスとして用いることにより、ハフニウム化合物ガスの結晶化温度が向上

#### 【0037】

##### 実施例3

実施例1と同様にして(ジシランガスを使用)同様の基板上に膜厚12.63 nmのハフニウムシリケート膜を成膜し、次いでこのハフニウムシリケート膜を成膜した装置とは別の縦型熱処理装置を用いて、当該膜に対してアンモニアガス雰囲気下でアニールした。アニール温度は600~900℃、圧力は $2.66 \times 10^2 \sim 1.60 \times 10^4$  Pa (2~120 Torr)、アンモニアガスの流量は2 s l m、アニール時間は5~60分に設定した。アニール後の基板を実施例1と同様に加熱し、基板表面の薄膜に対して同様の分析を行ったところ、図7に示す結果が得られた。この結果から分かるように950℃で加熱した基板については、ピークが現れているが、900℃で加熱した基板についてはピークが現れていない。従ってこの実施例3で得られたハフニウムシリケート膜は、900℃では結晶化しないことが分かる。また実施例1では900℃では結晶化していることから、アンモニアによりアニールすることによりハフニウムシリケート膜の結晶化温度が高くなることが分かる。

#### 【0038】

更にまたアンモニアを用いたアニールを行う前の基板とアニール後の基板との各々について、ハフニウムシリケート膜の上にポリシリコン膜を成膜し、このポリシリコン膜にボロンを打ち込んでゲート電極を構成し、ゲート電極とN型シリコン膜との間に電圧を印加し、その間の容量を求めてそれらの値から電氣的膜厚を求めた。アニールを行わないハフニウムシリケート膜の電氣的膜厚は1.6 nmであったが、アニールを行ったハフニウムシリケート膜の電氣的膜厚は1.2 nmであった。従ってハフニウム化合物膜に対してアンモニア雰囲気下でアニールを行うことにより、電氣的膜厚が小さくなる、つまり比誘電率が高くなることが分かる。

#### 【0039】

##### 実施例4

実施例2と同様にして(モノシランガスを使用)同様の基板上に膜厚12.63 nmのハフニウムシリケート膜を成膜し、次いで実施例3と同様にして当該膜に対してアンモニアガス雰囲気下でアニールした。そしてハフニウムシリケート膜に対して同様に加熱し、その後X線回折分析を行ったところ、図8に示す結果が得られた。この結果から分かるよう



に900℃で加熱した基板については、ピークが現れているが、850℃で加熱した基板についてはピークが現れていない。従ってこの実施例で得られたハフニウムシリケート膜は、850℃では結晶化しないことが分かる。また実施例2では850℃では結晶化していることから、モノシランガスを用いてハフニウムシリケート膜を成膜した場合においても、アンモニアによりアニールすることによりハフニウムシリケート膜の結晶化温度が高くなることが分かる。

【0040】

#### 実施例5

実施例3のように、ジシランガスを用いてハフニウムシリケート膜を成膜し、次いでこの膜をアンモニア雰囲気下でアニールし、その後ハフニウムシリケート膜の上に、ジクロルシランガス及びアンモニアガスを用いて減圧CVDにより窒化シリコン膜を成膜した。アンモニアを用いたアニール後のハフニウムシリケート膜の膜厚は、2～3nm、窒化シリコン膜の膜厚は0.5～1.5nmである。更に窒化シリコン膜の上に実施例3と同様にしてゲート電極をなすポリシリコン膜を形成し、ゲート電極とP型シリコン膜との間に電圧を印加して印加電圧と容量との関係を調べたところ、図9の(1)に示す結果が得られた。

【0041】

#### 比較例3

窒化シリコン膜を成膜しないことの他は、実施例5と同様にして同様の試験を行った。ただしハフニウムシリケート膜の膜厚は実施例5の積層体とほぼ同じ膜厚にした。試験結果は図9の(2)に示す通りである。この結果及び実施例5の結果からハフニウムシリケート膜の上に窒化シリコン膜を積層し、この積層体をゲートの容量膜とすることにより、より一層電気特性が改善されることが理解される。

【0042】

#### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、シリコンが取り込まれたハフニウム化合物膜（ハフニウムシリケート膜）が得られ、このシリコンによる結晶化抑制の働きにより結晶化温度の高いハフニウム化合物膜が得られる。従って例えばこのハフニウム化合物膜がその後のプロセスで高温雰囲気に曝されても結晶化が抑えられ、電圧を印加したときのリーク電流が少ない。そしてシリコンの添加源としてモノシランガスあるいはジシランガスなどのシラン系ガスをを用いているので、ガスの供給量を調整することによりシリコンの含有量を自由に簡単に調整できる。また他の発明によれば、ハフニウム化合物膜を、アンモニアガスなどにより加熱雰囲気下でアニールしているため、実施例からも明らかなように結晶化温度の高いハフニウム化合物膜が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る成膜装置の一例を示す縦断側面図である。

【図2】本発明方法の他の実施の形態により成膜される様子を示す説明図である。

【図3】本発明方法の更に他の実施の形態により成膜される様子を示す説明図である。

【図4】ハフニウム有機化合物とジシランガスとを用いて得られたハフニウムシリケート膜の結晶化温度をX線回折により調べた結果を示す特性図である。

【図5】ハフニウム有機化合物とモノシランガスとを用いて得られたハフニウムシリケート膜の結晶化温度をX線回折により調べた結果を示す特性図である。

【図6】ハフニウム酸化膜を成膜した後、結晶化温度をX線回折により調べた結果を示す特性図である。

【図7】ジシランを用いたハフニウムシリケート膜をアンモニアガスによりアニールした後、結晶化温度をX線回折により調べた結果を示す特性図である。

【図8】モノシランを用いたハフニウムシリケート膜をアンモニアガスによりアニールした後、結晶化温度をX線回折により調べた結果を示す特性図である。

【図9】アンモニアガスによりアニールしたジシランを用いたハフニウムシリケート膜に窒化シリコン膜を積層し、これら積層膜について容量、電圧特性を調べた結果を示す特性

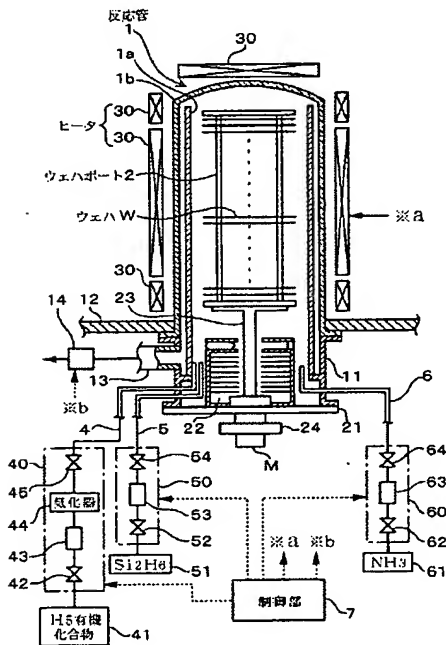
図である。

【符号の説明】

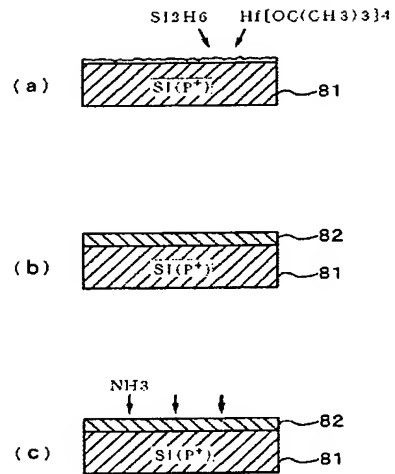
W	半導体ウエハ
1	反応管
1 1	マニホールド
1 3	排気管
2	ウエハポート
3	ヒータ
4	第1のガス供給管
4 0	第1のガス供給手段
5	第2のガス供給管
5 0	第2のガス供給手段
6	第3のガス供給管
6 0	第3のガス供給手段
7	制御部
8 1	P型シリコン膜
8 2	ハフニウムシリケート膜
8 3	窒化シリコン膜

10

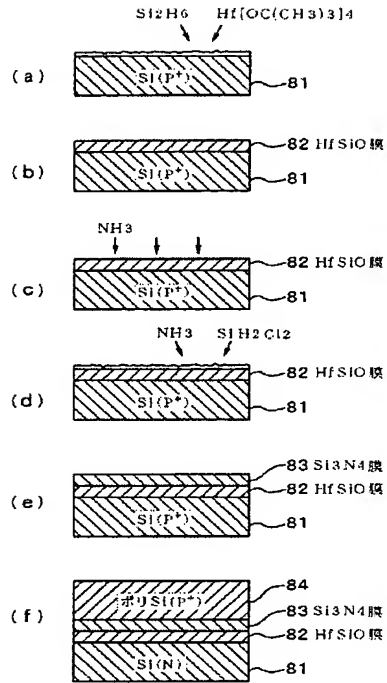
【図 1】



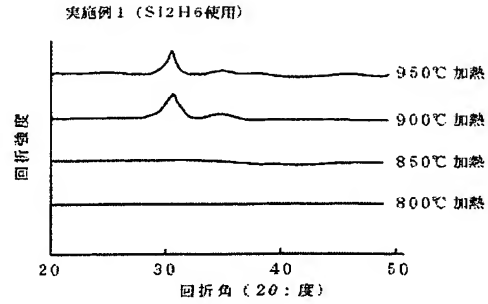
【図 2】



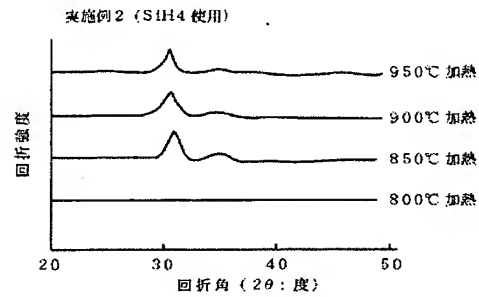
【図 3】



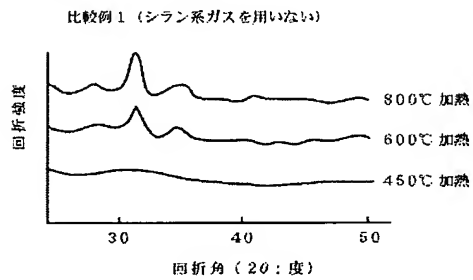
【図 4】



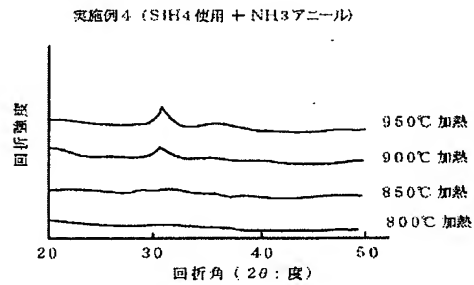
【図 5】



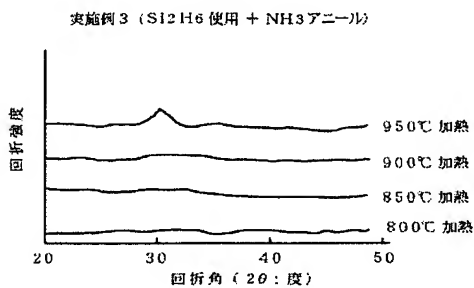
【図 6】



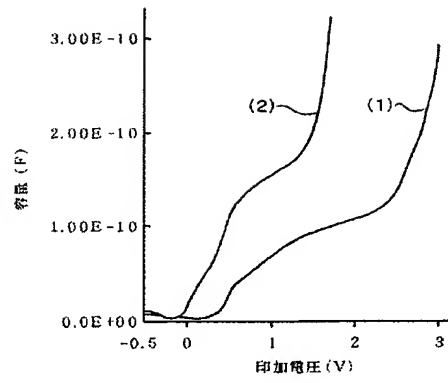
【図 8】



【図 7】



【図 9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 池川 寛晃

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 中村 源志

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内

Fターム(参考) 5F058 BA01 BC03 BF06 BF23 BF27 BF29 BH02

5F083 AD11 JA03 JA12 JA19 PR21 PR33

5F140 AC32 BA01 BD01 BD04 BD07 BD13 BD17 BE10 BE17 BF01

BF04